

学校编码: 10384

分类号____ 密级____

学号: 20520130153874

UDC____

厦门大学

博 士 学 位 论 文

功能性有机硅氢化合物的合成和反应性研究

Studies on Synthesis and Reaction Chemistry of the Specific Organohydridosilane Compounds

王小平

指导教师姓名: 朱红平 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 年 月

论文答辩时间: 年 月

学位授予日期: 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。
本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

☐ 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于
年 月 日解密，解密后适用上述授权。

☐ 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘 要

有机硅氢化合物是一类重要的氢化试剂，广泛应用于有机合成、金属有机合成和金属纳米粒子的制备。相对于传统的有机硅氢化合物 (R_nSiH_{4-n})，新型功能性有机硅氢化合物的合成和应用正逐步成为该领域的研究热点和重点。本文着重于新型硅氢化合物的合成和反应性能研究，进行了如下五个方面的工作。

1. 芳胺基氢基硅二醇化合物的合成和反应性能研究

以芳基伯胺 ($ArNH_2$) 为原料，通过多步脱质子化以及盐消除反应合成了芳胺基氢基硅氯化物 $Ar(R_3Si)NSiHCl_2$ ；进一步以苯胺为缚酸剂，通过控制性水解反应制备了芳胺基氢基硅醇化合物 $Ar(R_3Si)NSiH(OH)_2$ ($R = SiMe_2Ph, SiMe_3$; $Ar = 2,6-iPr_2C_6H_3, 2,4,6-Me_3C_6H_2$)。化合物 $Ar(R_3Si)NSiH(OH)_2$ 具有还原性，与 $(M-2,4,6-Me_3C_6H_2)_4$ ($M = Cu, Ag$) 反应分别产生铜和银粒子。这些化合物与金属有机铝化合物如 $AlMe_3$ 、 Al^iBu_3 、 AlH^iBu_2 和 $AlH_3 \cdot NMe_3$ 反应生成系列氢基硅氧铝烷簇合物 $[2,6-iPr_2C_6H_3N(SiMe_2Ph)Si(H)OAlMe(THF)]_2$ (2-7)、 $[2,6-iPr_2C_6H_3N(SiMe_3)Si(H)OAlMe(THF)]_2$ (2-8)、 $[2,6-iPr_2C_6H_3N(SiMe_2Ph)Si(H)O-Al^iBu(THF)]_2$ (2-9)、 $[2,6-iPr_2C_6H_3N(SiMe_2Ph)Si(H)O_2]_3[Al(THF)]_2$ (2-10) 和 $[2,6-iPr_2C_6H_3N(SiMe_2Ph)Si(H)OAlH(THF)]_2$ (2-11)。这些新化合物都经过了谱学、元素分析、熔点分析，重要的化合物经过 X-衍射单晶测试表征。该研究结果为合成一类功能性有机硅氢化合物即芳胺基氢基硅醇提供了一种新方法。芳胺基氢基硅醇的功能性体现在硅氢基的金属还原性和硅羟基的脱质子成簇反应性，在后者的反应中硅氢基不受影响。

2. 含五氟苯硼基的芳胺基硅氢化合物的合成及其与酚类分子的反应性研究

采用 1 中多步合成法制备了芳胺基氢基硅氯化物 $RSiMeHCl$ ($R = N(SiMe_2Ph)-2,6-iPr_2C_6H_3$) (3-1)；该化合物与 $PhC \equiv CLi$ 反应生成芳胺基氢基硅炔化

合物 $\text{RSiMeH}(\text{C}\equiv\text{CPh})$ (**3-2**)；化合物 **3-2** 与 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 发生 1,1-碳硼化反应生成含五氟苯硼基的芳胺基硅氢化合物 $\text{RSiMe}(\text{H})\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (**3-3**)。化合物 **3-3** 与酚类分子 4-*i*PrC₆H₄OH 反应脱除一分子 H₂ 生成产物 $\text{RSiMe}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-4-}i\text{Pr})\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (**3-4**)。这些化合物都通过谱学和元素分析，化合物 **3-3** 和 **3-4** 经过 X-射线单晶衍射结构解析。生成化合物 **3-4** 的反应体现了分子内 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 基团协同 SiH 的脱氢并 Si-O 偶联反应。

3. 含五氟苯硼基的芳胺基硅氢化合物与含 α -CH 基团的酮和酯类分子的反应性能研究

考察了化合物 **3-3** 与含 α -CH 基团的系列酮和酯类共 16 种底物分子的反应，并将这些分子拓展到黄烷酮和天然药物分子青蒿素。反应通过分子内 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 基团协同 SiH 基引发底物分子中羰基氧原子的脱除，并氢转移生成烯烃分子。在所有这些反应中化合物 **3-3** 转变成化合物 $\text{RSiMe}(\text{OH})\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (**4-3**)。所有烯烃产物都通过 NMR 谱学指认，化合物 **4-3** 和青蒿素氢化脱氧产物 **4-2r** 进一步经过 X-射线单晶衍射结构证实。该反应是一种有效的含 α -CH 基团的酮和酯类分子进行分子内羰基转换成烯基的方法，化合物 **3-3** 可视为一种应用性的功能性硅氢试剂。

4. 含五氟苯硼基的芳胺基硅氢化合物与腈、异腈、端烯烃以及端炔烃类分子的加成反应研究

继续考察了化合物 **3-3** 与腈和异腈类分子的反应，结果生成硅氢加成产物 $\text{RSiMe}(\text{N}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{-4-Me})\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (**5-1**) 和 $\text{RSiMe}(\text{CH}=\text{N}t\text{Bu})\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (**5-2**)。**3-3** 分别与 $n\text{BuCH}=\text{CH}_2$ 和 $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ 反应生成类硼氢化加成产物 $\text{RSiMe}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{BC}_6\text{F}_5(\text{CH}_2\text{CH}_2n\text{Bu})$ (**5-3**) 和 $\text{RSiMe}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{BC}_6\text{F}_5(\text{CH}=\text{CHPh})$ (**5-4**)。这些反应结果表明，**3-3** 的氢化模式明显受底物分子中多重键特点的影响，其中后两个反应中还同时发生 C_6F_5 基团从 B 原子到 Si 原子的迁移。进一步制备了芳胺基氢基硅炔化合物 $\text{RSiH}(\text{C}\equiv\text{CR}^1)_2$ ($\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_2\text{Ph})\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{R}^1 = \text{Ph}$ (**5-5**), $n\text{Bu}$ (**5-6**))，其与 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 先发生 1,1-碳硼化反应，再发生类硼氢化加成反应，生成化合物

$\text{RSi}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}=\text{CHR}^1)\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{BC}_6\text{F}_5$ ($\text{R}^1 = \text{Ph}$ (**5-8**), $n\text{Bu}$ (**5-9**)). 这些化合物都经过谱学和元素分析以及 X-射线单晶衍射结构证实。

5. 芳胺基氢基硅炔化合物与 $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{toluene}$ 的反应性能研究

合成了芳胺基氢基硅炔化合物 $\text{RMeSiH}(\text{C}\equiv\text{CR}^2)$ ($\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_2\text{Ph})\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{R}^2 = 2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S}$ (**6-1**), $2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$ (**6-2**), PPh_2 (**6-3**)), 并研究了这些化合物以及化合物 **3-2**、**5-5-5-6**、 $\text{RSiH}(\text{C}\equiv\text{CR}^1)_2$ ($\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_2\text{Ph})\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{R}^1 = t\text{Bu}$ (**5-7**)) 分别与 $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{toluene}$ 的反应。该反应与前述同 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 的反应不同, 其中涉及 SiH 中 H 原子在炔基上的 1,3-迁移, 并且 Al 原子上的 C_6F_5 迁移至 Si 原子, 生成产物 $[\text{RMe}(\text{F}_5\text{C}_6)\text{Si}][(\text{F}_5\text{C}_6)_2\text{Al}]\text{C}=\text{CHR}^2$ ($\text{R}^2 = \text{Ph}$ (**6-4**), $2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S}$ (**6-5**)) 和 $[\text{R}(\text{R}^2\text{C}\equiv\text{C})(\text{F}_5\text{C}_6)\text{Si}][(\text{THF})(\text{F}_5\text{C}_6)_2\text{Al}]\text{C}=\text{CHR}^2$ ($\text{R}^2 = n\text{Bu}$ (**6-9**), $t\text{Bu}$ (**6-10**)). 该反应提供了一种高效、简捷合成乙烯基铝化合物的方法。

关键词: 功能性硅氢化合物; 氢基硅醇化合物; 氢基硅炔化合物; 五氟苯硼基硅化合物; $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$; $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$; $\text{Si-H} \cdots \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$; 硅氢化反应; 硅氢化试剂

Abstract

Organohydridosilanes are one of the most important hydrogenation reagents widely utilized for syntheses of organic and organometallic compounds and metal nanoparticles. The traditionally used organohydridosilanes with formula of R_nSiH_{4-n} are now meeting with a limit in newly required synthesis because of its simplicity in function. Therefore, developing the new type of the organohydridosilanes with high reactivity is becoming the focus of current research in facing new challenge. This dissertation reports on syntheses and reaction investigations of the specific organohydridosilanes, and then five important section work have been carried out that are outlined as follows.

1. Synthesis of aryl(silyl)amino hydridosilanedioles and the use for reaction with organoaluminum compounds

Aryl(silyl)amino group stabilized hydridosilyl chloride $Ar(R_3Si)NSiHCl_2$ was prepared from multiple step reactions using arylamine $ArNH_2$ as starting material. The corresponding hydridosilanedioles $RSiH(OH)_2$ ($R = N(SiMe_2Ph)-2,6-iPr_2C_6H_3$ (**2-4**), $N(SiMe_3)-2,6-iPr_2C_6H_3$ (**2-5**), and $N(SiMe_2Ph)-2,4,6-Me_3C_6H_2$ (**2-6**)) were prepared from controlled hydrolysis of the chloride precursor in presence of aniline as the HCl acceptor. Reactions of **2-4** with $AlMe_3$, $Al*i*Bu_3$, $AlH(*i*Bu)_2$, and $AlH_3 \cdot NMe_3$, respectively, yielded alumino(hydrido)siloxanes $[2,6-iPr_2C_6H_3N(SiMe_2Ph)Si(H)OAlMe(THF)]_2$ (**2-7**), $[2,6-iPr_2C_6H_3N(SiMe_2Ph)Si(H)OAl*i*Bu(THF)]_2$ (**2-9**), $[2,6-iPr_2C_6H_3N(SiMe_2Ph)Si(H)O_2]_3[Al(THF)]_2$ (**2-10**), and $[2,6-iPr_2C_6H_3N(SiMe_2Ph)Si(H)OAlH(THF)]_2$ (**2-11**). The reaction of **2-5** with $AlMe_3$ gave $[2,6-iPr_2C_6H_3N(SiMe_3)Si(H)OAlMe(THF)]_2$ (**2-8**). Compounds **2-1–2-11** have been characterized by NMR (1H , ^{13}C , and ^{29}Si) and IR spectroscopy and CHN elemental analysis, of which **2-6** and **2-8–2-11** were further studied by X-ray crystallography. The

reaction of **2-4** with $(M-2,4,6-Me_3C_6H_2)_4$ ($M = Cu$ or Ag) produced copper or silver particles. These results reveal a multiple reactivity of either the SiOH or SiH functional groups in aryl(silyl)amino hydridosilanedioles as a new type of the hydridosilane complexes.

2. Synthesis of pentafluorophenylboryl-aryl(silyl)amino-hydridosilane and reaction with phenol molecule of 4-*i*PrC₆H₄OH

Aryl(silyl)amino hydridosilyl chloride RSiMeHCl ($R = N(SiMe_2Ph)-2,6-iPr_2C_6H_3$, **3-1**) was prepared by using a multiple step way similar to that mentioned in section 1, which reacted with $PhC\equiv CLi$ to afford compound RSiMeH($C\equiv CPh$) (**3-2**). **3-2** was used to react with $B(C_6F_5)_3$ under 1,1-carboboration to give target compound RSiMe(H)C(Ph)=C(C_6F_5)B(C_6F_5)₂ (**3-3**). Investigation of **3-3** with 4-*i*PrC₆H₄OH showed a reaction undergoing an intramolecularly $B(C_6F_5)_2$ group-promoted dehydrogenation to form RSiMe(OC₆H₄-4-*i*Pr)C(Ph)=C(C_6F_5)B(C_6F_5)₂ (**3-4**). All of the new compounds have been characterized by NMR (¹H, ¹¹B, and ¹³C) and IR spectroscopy and compounds **3-3–3-4** were further confirmed by X-ray crystallography.

3. Study on reactions of pentafluorophenylboryl-aryl(silyl)amino-hydridosilane with α -CH group-containing ketone and ester molecules

The reaction of pentafluorophenylboryl-aryl(silyl)amino-hydridosilane **3-3** with sixteen molecules of α -CH group-containing ketones or esters as well as flavanone and natural drug molecules Artemisinin was investigated, which underwent an abstraction of the carbonyl O atom by **3-3**, leading to formation of the olefinic products together with compound RSiMe(OH)C(Ph)=C(C_6F_5)B(C_6F_5)₂ (**4-3**). All of the olefinic products were authenticated by the NMR and GC-mass spectroscopy, of which compound **4-3** and the Artemisinin deoxygenation product **4-2r** were further confirmed by X-ray crystallography. These results prove an effective way by the intermolecular carbonyl/olefinic group transformation to the novel olefinic compounds, and **3-3** may

be used as an efficient deoxygenation reagent.

4. Study on reactions of pentafluorophenylboryl-aryl(silyl)amino-hydridosilane with molecules of cyanide, isocyanide, and terminal alkene and alkynes.

Further reaction of pentafluorophenylboryl-aryl(silyl)amino-hydridosilane **3-3** was carried out with the respective cyanide and isocyanide molecules $\text{NCC}_6\text{H}_4\text{-4-Me}$ and $\text{CN}t\text{Bu}$, affording hydrosilylation products $\text{RSiMe}(\text{N}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{-4-Me})\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (**5-1**) and $\text{RSiMe}(\text{CH}=\text{N}t\text{Bu})\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (**5-2**). The reaction of **3-3** with $n\text{BuCH}=\text{CH}_2$ and $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ readily generated hydroboration-like products $\text{RSiMe}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{BC}_6\text{F}_5(\text{CH}_2\text{CH}_2n\text{Bu})$ (**5-3**) and $\text{RSiMe}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{BC}_6\text{F}_5(\text{CH}=\text{CHPh})$ (**5-4**). All of these results indicate that the hydrogenation pattern of **3-3** towards multiple-bonding species is significantly influenced by the electronic property of the substrates. Moreover, in the latter two reactions there involved a simultaneous migration of the C_6F_5 from the B to the Si atom. Another type of the aryl(silyl)amino-bisalkynyl-hydridosilane $\text{RSiH}(\text{C}\equiv\text{CR}^1)_2$ ($\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_2\text{Ph})\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{R}^1 = \text{Ph}$ (**5-5**), $n\text{Bu}$ (**5-6**), $t\text{Bu}$ (**5-7**)) was synthesized and used to react with $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Compounds $\text{RSi}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}=\text{CHR}^1)\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{BC}_6\text{F}_5$ ($\text{R}^1 = \text{Ph}$ (**5-8**), $n\text{Bu}$ (**5-9**)) were obtained that were formed by 1,1-carboboration followed by hydroboration. The means by NMR and IR spectroscopy, elemental analysis, and/or X-ray crystallography were performed to characterize these products.

5. Study on reactions of aryl(silyl)amino-hydridosilyl alkynes with $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\cdot\text{toluene}$

Aryl(silyl)amino-hydridosilyl alkynes $\text{RSiMeH}(\text{C}\equiv\text{CR}^2)$ ($\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_2\text{Ph})\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{R}^2 = 2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S}$ (**6-1**), $2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$ (**6-2**), PPh_2 (**6-3**)) were prepared and utilized to study the reaction with strong Lewis acid compound $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\cdot\text{toluene}$. This reaction is different from that with $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in which compounds $[\text{RMe}(\text{F}_5\text{C}_6)\text{Si}][(\text{F}_5\text{C}_6)_2\text{Al}]\text{C}=\text{CHR}^2$ ($\text{R}^2 = \text{Ph}$ (**6-4**), $2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S}$ (**6-5**)) and $[\text{R}(\text{R}^2\text{C}\equiv\text{C})(\text{F}_5\text{C}_6)\text{Si}][(\text{THF})(\text{F}_5\text{C}_6)_2\text{Al}]\text{C}=\text{CHR}^2$ ($\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_2\text{Ph})\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{R}^2 =$

*n*Bu (**6-9**), *t*Bu (**6-10**)) were cropped. This reaction involves 1,3-migration of H atom in the SiH moiety to the alkynyl C atom followed by another migration of the C₆F₅ group from the Al to the Si atom. An efficient method was developed for synthesis of the vinyl aluminum compounds.

Key words: functional hydrosilane; hydrosilanediol; hydrosilyl alkyne; pentafluorophenylborane-hydrosilane; B(C₆F₅)₃; Al(C₆F₅)₃; Si-H···B(C₆F₅)₂; hydrosilylation; hydrosilane reagent

目 录	
摘 要.....	i
Abstract.....	iv
第一章 绪 论.....	1
1 有机硅氢化合物.....	1
2 本论文的研究内容和意义.....	15
第二章 芳胺基氢基硅二醇化合物的合成和反应性能研究.....	17
1 引言.....	17
2 实验结果与讨论.....	18
3 本章小结.....	31
第三章 含五氟苯硼基的芳胺基硅氢化合物的合成及其与酚类分子的反应性研究.....	32
1 引言.....	32
2 含五氟苯硼基的芳胺基硅氢化合物 3-3 的合成与表征.....	36
3 化合物 3-3 与苯酚分子的反应.....	40
4 本章小结.....	42
第四章 含五氟苯硼基的芳胺基硅氢化合物与含 α -CH 基团的酮和酯类分子的反应性能研究.....	43
1 引言.....	43
2 化合物 3-3 与含 α -CH 基团的酮和酯类分子的反应.....	44
3 化合物 3-3 与黄烷酮和天然药物分子青蒿素的反应.....	50
4 分子内 $B(C_6F_5)_2$ 协同 Si-OH 断裂 C_{sp^2} -Si 键的研究.....	52
5 反应机理研究.....	55

6 本章小结	57
第五章 含五氟苯硼基的芳胺基硅氢化合物与腈、异腈、端烯烃以及端炔烃类分子的加成反应研究	58
1 引言	58
2 化合物 3-3 与腈、异腈的硅氢化加成反应	58
3 化合物 3-3 与端烯和端炔的氢化加成反应	62
4 化合物 3-3 与端烯和端炔分子的反应机理研究	64
5 芳胺基氢基硅二炔化合物 5-5-5-7 的合成及其与 $B(C_5F_5)_3$ 的反应	66
6 本章小结	72
第六章 芳胺基氢基硅炔化合物与 $Al(C_6F_5)_3 \cdot \text{toluene}$ 的反应性能研究	73
1 引言	73
2 芳胺基氢基硅炔化合物与 $Al(C_6F_5)_3 \cdot \text{toluene}$ 的反应	73
3 反应机理研究	81
4 本章小结	83
第七章 全文总结	85
第八章 实验部分	89
参考文献	150
攻读博士学位期间取得的学术成果	170
致 谢	171

Content

Abstract (Chinese)	i
Abstract (English)	iv
Chapter 1 Preface	1
1 Organohydridosilane compounds	1
2 The objectives of the thesis	15
Chapter 2 Synthesis of aryl(silyl)amino hydridosilane diols and the use for reaction with organoaluminum compounds	17
1 Introduction	17
2 Results and discussion	18
3 Summary	31
Chapter 3 Synthesis of pentafluorophenylboryl-aryl(silyl)amino-hydridosilane and reaction with phenol molecule of 4-<i>i</i>PrC₆H₄OH	32
1 Introduction	32
2 Synthesis and characterization of pentafluoro-aryl(silyl)amino-hydridosilane 3-3 ..	36
3 Reaction of compound 3-3 with phenol	40
4 Summary	42
Chapter 4 Study on reactions of pentafluorophenylboryl-aryl(silyl)amino-hydridosilane with α-CH group-containing ketone and ester molecules	43
1 Introduction	43
2 Reaction of compound 3-3 with α -CH group-containing ketone and ester molecules	44
3 Reaction of compound 3-3 with Flavanone and Artemisinin.....	50

4 Intramolecular $B(C_6F_5)_2$ cooperates with Si–OH to cleavage C_{sp^2} –Si bond.....	52
5 Mechanism	55
6 Summary	57
Chapter 5 Study on reactions of pentafluorophenylboryl-aryl(silyl)amino-hydridosilane with molecules of cyanide, isocyanide, and terminal alkene and alkyne	58
1 Introduction	58
2 Reaction of compound 3-3 with the respective nitrile and isonitrile molecules	58
3 Hydrogenation of compound 3-3 with terminal alkene and alkyne molecules	62
4 The reaction mechanism studies for compound 3-3 with terminal alkene and alkyne molecules.....	64
5 Synthesis of aryl(silyl)amino-hydridosilyl alkynes 5-5-5-7 and the use for reaction with $B(C_6F_5)_3$	66
6 Summary	72
Chapter 6 Study on the reactions of aryl(silyl)amino-hydridosilyl alkynes with $Al(C_6F_5)_3 \cdot \text{toluene}$	73
1 Introduction	73
2 Reaction of aryl(silyl)amino-hydridosilyl alkynes with $Al(C_6F_5)_3 \cdot \text{toluene}$	73
3 Mechanism	81
4 Summary	83
Chapter 7 Conclusion	85
Chapter 8 Experimental section	89
Reference.....	150
Publication	170
Acknowledgement	171

第一章 绪论

功能性有机硅化合物、聚合物及其开发出来的硅材料在航空航天、机械工程、生物医学、电子学等领域有着越来越广泛的应用^[1-7]，其结构化学、反应化学、合成化学、独特的性能等研究也逐步深入^[8-18]，有机硅化学研究已经成为元素有机化学中发展最快的部分之一。有机硅氢化合物一直是有机硅化学中的研究重点，是非常重要的几种氢化试剂之一，也是合成有机硅聚合物重要的功能性单体^[19-22]。近年来，基础理论性的拓展和应用性的导向也对新型功能性有机硅氢化合物的合成和性能研究提出了挑战，也就是说在传统的有机硅氢化合物研究的基础上如何发展新的化学是目前有机硅化学领域的研究热点和重点^[23-27]。

1 有机硅氢化合物

硅元素占地壳组成的 25.7%，是仅次于氧（49.4%）的第二大元素。自然界中，硅主要以二氧化硅或硅酸盐的形式存在。1771 年，瑞典化学家 Scheele 在探寻硅土（ SiO_2 ）的溶解性试验中发现氢氟酸是很好的溶剂，但结果不是溶解而是发生了反应，释放出一种无色有刺鼻性臭味的气体，即四氟化硅（ SiF_4 ）^[28]。1811 年，Gay-Lussac 和 Thénard 通过加热 SiF_4 与金属钾的混合物，得到一种红棕色可燃固体，即非晶硅^[28]。到了 1823 年，瑞典化学家 Berzelius 将氟硅酸钾（ K_2SiF_6 ）与过量金属钾共热，也得到了 Gay-Lussac 等人描述的红棕色固体，Berzelius 进一步在氧气中燃烧这种固体，结果得到二氧化硅^[28]。因此，Berzelius 认为红棕色固体是一种单质，并确定它是一种元素，命名为 Silicium，元素符号为 Si。

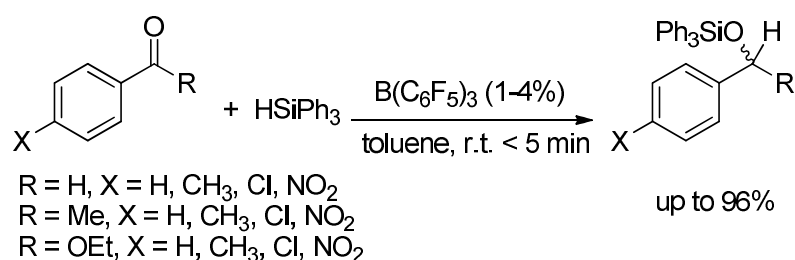
1823 年，Berzelius 在成功制得单质 Si 后，随即与 Cl_2 反应，得到了 SiCl_4 ^[28]。1857 年，德国化学家 Buff 和 Wöhler 利用盐酸和 Si/Al 合金作用，首次制得硅烷（ SiH_4 ），这也是第一例硅氢化合物^[28]。1863 年，Friedel 和 Crafts 利用 SiCl_4 和 ZnEt_2 于 160 °C 密封反应，首次合成出了四乙基硅烷（ SiEt_4 ），由此正式揭开了有机硅化学的序幕^[28-29]。1867 年，Friedel 和 Ladenburg 向 300 °C 高温的 Si 中通入 HCl

气体，成功制备出了第一例卤代硅烷——三氯硅烷 (SiHCl_3)。1884 年，Pape 等人^[28-29]则利用三氯硅烷与正丙基锌反应首次制得了有机硅氢化合物 $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{SiH}$ ，有机硅氢化合物的发展因此而始。目前，有机硅烷、有机卤代硅烷、含氢基硅氧烷和有机氢基硅醇等陆续被制备，并应用于多种功能性硅化合物的合成^[30-35]。

硅位于元素周期表的第 III 周期第 IV 主族，原子序数是 14。硅元素的电负性为 1.9，较氢元素小 (2.1)，形成硅氢化合物后，氢基团的反应性表现为氢负离子特性^[28-29]。因此硅氢化合物可以用作氢化试剂。通常，硅氢化合物用于有机分子的氢化反应需要过渡金属^[36-51]作为催化剂，这是因为 SiH 本身的反应性相对于其它金属氢化物要弱很多。Lewis 酸^[52-59]促进的 SiH 反应研究逐渐引起化学家们的关注，如早期使用的 AlBr_3 、 AlCl_3 和 EtAlCl_2 等^[53-57]，但反应效率不高，且产生很多副产物。近年来，一些如比较稳定的 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ^[52]、 $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ^[58-59]等被挖掘。目前 $\text{R}_3\text{SiH}/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 体系被报道已成功用于多种不饱和键分子的加成、还原以及羰基脱氧等一系列反应。

1.1 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 促进的硅氢化反应

1996 年 Piers 等人^[60]发现，1-4%催化量的 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 和 1 倍当量的 Ph_3SiH 组成的体系可使芳香酮、醛和酯等发生硅氢化加成，生成硅醚，产率达到 96%。这是首次将 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 用于促进硅烷对羰基的硅氢化加成反应 (**Scheme 1.1**)。该反应中，过量的 Ph_3SiH 会导致硅醚进一步还原，因此，控制 Ph_3SiH 为等当量对得到高产率的硅醚非常关键。 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 是一种强的 Lewis 酸，具有很好的热稳定性，且溶解性好，在上个世纪 60 年代初被发现^[61-62]。90 年代，Marks 及其合作者^[63-66]使用 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 作为茂金属催化烯烃聚合反应的助催化剂。



Scheme 1.1 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -catalyzed hydrosilylation of aldehyde, ketone, and ester molecules.

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.